

**CATALYST FOR TRIMERIZING ETHYLENE AND TRIMERIZATION OF ETHYLENE IN PRESENCE OF THE SAME**

**Publication number:** JP11092407

**Publication date:** 1999-04-06

**Inventor:** OGURI MOTOHIRO; MIMURA HIDEYUKI; AOYAMA TAKAMITSU; OKADA HISANORI; KOIE YASUYUKI

**Applicant:** TOSOH CORP

**Classification:**

**- international:** B01J31/20; C07B61/00; C07C2/08; C07C2/16; C07C2/26; C07C11/113; B01J31/16; C07B61/00; C07C2/00; C07C11/00; (IPC1-7): C07C11/113; B01J31/20; C07B61/00; C07C2/08; C07C2/16; C07C2/26

**- European:**

**Application number:** JP19970255369 19970919

**Priority number(s):** JP19970255369 19970919

**Report a data error here**

**Abstract of JP11092407**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject catalyst for efficiently and highly selectively producing 1-hexene useful as a raw material comonomer for linear low density polyethylene from ethylene by including a chromium compound, an alkyl metal compound and a specific sulfur compound. **SOLUTION:** This catalyst comprises a chromium compound of the formula: CrAm [(m) is an integer of 1-6; A is carbon monoxide or the like), an alkyl compound of the formula: R<sub>p</sub>MX<sub>q</sub> [0<(p) ≤3, 0<=(q)<3, (p)+(q) is 1 to 3; M is lithium or the like; R is a 1-10C alkyl; X is H or the like), and a sulfur compound of the formula: R<1> -(Y)<sup>h</sup> -[R<2> -(Y)]<sup>k</sup> -R<3> [(h), (i) are each an integer of 1-8; (k) is an integer of 0-10; R<1> , R<3> are each H or the like; R<2> is a 1-8C alkylene; Y is a group expressed by the formula] or the formula: R<4> -S-M (R<4> is a 1-20C hydrocarbon; M is a 2, 11, 12, 13 or 14 group metal element in the periodic table).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-92407

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>		識別記号	F I
C 0 7 C	11/113		C 0 7 C 11/113
B 0 1 J	31/20		B 0 1 J 31/20
C 0 7 B	61/00	3 0 0	C 0 7 B 61/00
C 0 7 C	2/08		C 0 7 C 2/08
	2/16		2/16
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平9-255369		(71) 出願人 000003300
(22) 出願日	平成9年(1997) 9月19日		東ソー株式会社
			山口県新南陽市開成町4590番地
			(72) 発明者 小栗 元宏
			三重県四日市市別名6-7-8
			(72) 発明者 三村 英之
			三重県四日市市別名3-5-1
			(72) 発明者 青山 隆光
			三重県四日市市青葉町800-255
			(72) 発明者 岡田 久則
			三重県四日市市垂坂町360-1
			(72) 発明者 榎江 孝之
			三重県員弁郡東員町城山2-26-14

(54) 【発明の名称】 エチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法

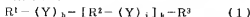
## (57) 【要約】

【課題】 線状低密度ポリエチレン (LLDPE) の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よくかつ高選択的に得ることができ、しかも触媒調製操作や取扱いが容易なエチレンの三量化触媒及びそれを用いたエチレンの三量化方法を提供する。

【解決手段】 クロム化合物、アルキル金属化合物と特定のイオウ化合物からなるエチレン三量化触媒を用いる。

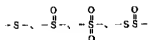
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】クロム化合物、アルキル金属化合物と下記一般式(1)



(式中、hとiは1～8の整数であり、kは0～10の整数である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～10のアシル基、炭素数1～10のアロキシ基、ハロゲン原子及びR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれ、またR<sup>3</sup>は炭素数1～8のアロキシ基を表す。Yは

【化1】



又は

【化2】



を表す)及び/又は下記一般式(2)



(式中、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～10のアシル基又は炭素数1～10のチオアシル基を表し、Mは周期表第1、2、11、12、13若しくは14族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す)で示されるイオウ化合物からなるエチレン三量化触媒。

【請求項2】クロム化合物が下記一般式(3)



(式中、mは1～6の整数である。またAは一酸化炭素、アレーン、アルケン、アルキン、カルベン、トリウムカチオン、窒素、ニトリル、イソニトリル、ホスフィン、ホスファイト、スルフィド、スルホキシド、アルキル基、アリール基、アロコキシ基、チオアロコキシ基、カルボキシレート基、チオカルボキシレート基、ジチオカルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基及び酸素からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のエチレン三量化触媒。

【請求項3】アルキル金属化合物が下記一般式(4)



(式中、pは0< p ≤ 3であり、qは0 ≤ q < 3であって、しかもp+qは1～3である。Mはリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、Rは炭素数1～10のアロコキシ基からなる群より選ばれた1種以上を表し、Xは水素原子、アロコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物及び/又はアルミニウム化合物であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のエチ

レン三量化触媒。

【請求項4】請求項1乃至請求項3のいずれかに記載のエチレン三量化触媒の存在下で、エチレンを三量化することを特徴とするエチレンの三量化方法。

【請求項5】エチレン三量化触媒が光の照射を受けていることを特徴とする請求項4に記載のエチレンの三量化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物からなるエチレン三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。さらに詳しくは、線状低密度ポリエチレン(LDPE)の原料モノマーとして有用な1-ヘキセンを効率よくかつ高選択的に得ることができ、しかも触媒調製操作や取扱いが容易なエチレンの三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレンを三量化して1-ヘキセンを得る方法において、クロム化合物を触媒として用いることは公知である。例えば、特開昭62-265237号公報にはクロム化合物、ポリヒドロカルビルアルミニウムオキシド及びドナー配位子からなる触媒系が開示されている。また、特開平6-239920号公報には、クロム化合物、ヒロール含有化合物、金属アルキル及びハライドからなる触媒系を、また特開平9-206920号公報には、クロム塩と金属アミドの反応生成物、無機酸化物質、アルモキサン及び電子供与体化合物からなる触媒系が開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】クロム化合物を触媒として用いるエチレンの三量化方法においては、エチレンの三量化反応終了時に廃クロム触媒の処理を必要とするが、触媒を構成するクロム化合物は構造によっては極めて毒性が強い化合物を作る。それ故、安全性の面から、クロム金属の使用量をできるだけ小さくする必要があるが、特開昭62-265237号公報に記載の方法では、クロム当たりの活性が十分でなく、クロム化合物を大量に用いなければならないという問題があった。また、多量のポリエチレンを副生してしまうという問題もあった。

【0004】また、特開平6-239920号公報に記載の方法は、クロム当たりの活性を改善して、クロム化合物の使用量を抑制している。しかしこの方法では、触媒調製操作が煩雑な上に、触媒の成分であるヒロール含有化合物は、空気に対して極めて不安定な物質であるため着色して劣化しやすい等、取り扱いが難しく、工業的な触媒としてはまだ十分なものではなかった。また、特開平9-206920号公報に記載の方法は、触媒の一構成成分として無機酸化物質を必須とするため、無機

酸化物固体の生成や乾燥等の触媒調製操作が煩雑になる上に、触媒はスラリー液になるため触媒液の取扱いや反応器への触媒の導入が難しいという問題があった。

【0005】本発明は上記の問題に鑑みてなされたものであり、その目的は触媒調製操作や取扱いが容易な工業的に有利な触媒系を提供し、しかもLDPPEの原料モノマーとして有用な1-ヘキセンをエチレンから効率よく、かつ高選択的に得ることができるエチレンの三量化方法を提供することである。

【0006】

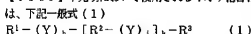
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意検討を行った結果、クロム化合物、アルキル金属化合物及び特定のイオウ化合物からなる触媒は触媒調製操作や取扱いが容易であり、この触媒の存在下にエチレンの三量化反応を行なうと、非常に高い触媒活性と高選択性を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち本発明は、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物からなるエチレン三量化触媒、及びそれを用いたエチレンの三量化方法に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】次に、本発明について更に詳しく説明する。

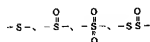
【0009】本発明において使用されるイオウ化合物は、下記一般式(1)



(式中、hとkは1～8の整数であり、kは0～10の整数である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ水素、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～10のアシル基、炭素数1～10のアルコキシ基、ハロゲン原子及びR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>が炭素-炭素結合により結合した環状置換基からなる群より選ばれる。またR<sup>3</sup>は炭素数1～8のアルキル基を表す。Yは

【0010】

【化3】



【0011】又は

【0012】

【化4】



【0013】を表す)及び/又は下記一般式(2)



(式中、R<sup>4</sup>は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～10のアシル基又は炭素数1～10のチオアシル基を表し、Mは周期律表第1、2、11、12、13若しくは14族の置換基含有又は無置換の金属元素を表す)で

示される化合物である。

【0014】上記一般式(1)において、炭素数1～20の炭化水素基としては、特に限定するものではないが、例えば、エチル基、プロピル基、ブチル基、アリル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシリルメチル基、フェニル基、トリル基又はフッ素含有フェニル基等が挙げられる。炭素数1～10のアシル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチル基、ベンゾイル基又はトルオイル基等が挙げられる。炭素数1～10のアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェノキシ基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0015】上記一般式(2)において、炭素数1～20の炭化水素基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基、トリル基又はフッ素含有フェニル基等が挙げられる。炭素数1～10のアシル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチル基、ベンゾイル基又はトルオイル基等が挙げられ、炭素数1～10のチオアシル基としては、特に限定するものではないが、例えば、チオアセチル基、チオベンゾイル基又はチオトルオイル基等が挙げられる。また、Mとしては、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、カルシウム、銅、亜鉛、アルミニウム又はチタン等が挙げられる。置換基としては、特に限定するものではないが、例えば、アルキル基やアリール基が挙げられる。アルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、オクタデシル基、ペンシル基等が挙げられる。また、アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基、トリル基等が挙げられる。

【0016】上記一般式(1)で示されるイオウ化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルスルフィド、ジエチルスルフィド、ジ(n-プロピル)スルフィド、ジ(i-プロピル)スルフィド、ジ(n-ブチル)スルフィド、ジ(sec-ブチル)スルフィド、ジ(tert-ブチル)スルフィド、ジヘキシルスルフィド、ジオクタルスルフィド、ジデシルスルフィド、ジエチレンスルフィド、ジプロピレンスルフィド、ジアリルスルフィド、ビス(2-メルカプトエチル)スルフィド、ジフェニルスルフィド、ジベンジルスルフィド、ビス(ペンタフルオロフェニル)スルフィド、エチルメチルスルフィド、n-ブチルメチルスルフィド、フェニルメチルスルフィド、アリルメチルスルフィド、2-ヒドロキシエチルメチルスルフィド、2-クロロエチルメチルスルフィド、2-クロロエチルエチルスルフィド、2-クロロエチルエチルメチルスルフィド、2-クロロエチルエチルメチル

ド、クロロメチルメチルスルフィド、クロロメチルトリフルオロメチルスルフィド、トリス(メチルチオ)メタン、ビス(メチルチオ)メタン、ビス(フェニルチオ)メタン、ビス(フェニルチオ)プロパン、ジメチレンスルフィド、トリメチレンスルフィド、テトラメチレンスルフィド、ペンタメチレンスルフィド、1,3-ジチアン、1,4-ジチアン、1,3,5-トリチアン、1,4,7-トリチアシクロノナン、1,4,7-トリチアシクロデカン、1,4,7,10-テトラチアシクロデカン、1,5,9,13-テトラチアシクロヘキサデカン、1,4-チオキサン、シクロヘキセンスルフィド、ジアセチルスルフィド、ジベンゾイルスルフィド、二塩化イオウ等のスルフィド類、チオフェン、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、チアンスレン等の複素環式スルフィド類が挙げられる。

【0017】また、ジメチルジスルフィド、ジエチルジスルフィド、ジ(n-プロピル)ジスルフィド、ジ(i-プロピル)ジスルフィド、ジ(n-ブチル)ジスルフィド、ジ(m-ブチル)ジスルフィド、ジアリルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジスルフィド、メチルプロピルジスルフィド、1,2-ジチオラン、1,2-ジチアン、1,2,3,5,6-ペンタチオペン、ジアセチルジスルフィド、ジベンゾイルジスルフィド等のポリスルフィド類、メチルチオシアネート、フェニルチオシアネート等のチオシアネート類、ジメチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ジブチルスルホン、ジフェニルスルホン、ジ(p-トリル)スルホン、テトラメチレンスルホン、ビス(フェニルスルホン)メタン、ジメチルサルファート等のスルホン類、ジフェニルチオールスルフィナート、ジトリルチオールスルフィナート等のチオールスルフィナート類、フェニルペンゼンチオールスルホナート、フェニルブチルチオールスルホナート等のチオールスルホナート類が挙げられる。

【0018】上記一般式(2)で示されるイオウ化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ジイソブチルアルミニウムチオメチルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオエチルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオプロピルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオブチルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオペンチルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオヘキシルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオヘプタシルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオオクタシルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオノナシルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオデカシルキンド、ジイソブチルアルミニウムチオドデカシルキンド又はトリブチルチンチオブチルキンド等の金属チオアルコキシド類、ジイソブチルアルミニウムチオアセテート、ジイソブチルアルミニウムチオベンゾエート、ジフェニルスズビス(チオベンゾエート)、亜鉛ビス(チオ

ベンゾエート)、銅ビス(チオベンゾエート)等の金属チオカルボキシレート類、ジイソブチルアルミニウムジチオアセテート、ジイソブチルアルミニウムジチオベンゾエート、ジフェニルスズビス(ジチオベンゾエート)、亜鉛ビス(ジチオベンゾエート)、銅ビス(ジチオベンゾエート)等の金属ジチオカルボキシレート類が挙げられる。

【0019】また、本発明において使用される上記一般式(2)の化合物は、エチレン三量体触媒の構成成分としてそのまま加えてもよいし、あるいは反応系で直接合成してもよい。反応系で直接合成する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1)本発明のエチレン三量体触媒の構成成分であるアルキルアルミニウム化合物とイオウを接触させる方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と二硫化炭素を接触させる方法、(3)アルキルアルミニウム化合物とメルカプタンを接触させる方法、(4)アルキルアルミニウム化合物とチオカルボン酸を接触させる方法、(5)アルキルアルミニウム化合物とジチオカルボン酸を接触させる方法、等が知られる。具体的には、T. Mol and E. A. Jeffery, ORGANIC ALUMINIUM COMPOUNDS, p251 (1972), ELSEVIERに開示されている。

【0020】これらのイオウ化合物のうち安全性や入手の面から、スルフィド類が好ましく、より好ましくはジ(n-ブチル)スルフィド、ジメチルスルフィド又はテトラメチレンスルフィドが用いられる。また、上記イオウ化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0021】イオウ化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.01~100,000当量であり、好ましくは0.05~10,000当量、より好ましくは0.1~2,000当量である。イオウ化合物の使用量がクロム化合物1モルに対して0.01当量未満の場合は、多量のポリエチレンを副生する。一方、使用量がクロム化合物1モルに対して100,000当量を超える場合には触媒活性が低下する傾向にある。

【0022】本発明において使用されるクロム化合物は、特に制限するものではないが、例えば、下記一般式(3)



(式中、mは1~6の整数である。またAは一酸化炭素、アレーン、アルケン、アルキン、カルベン、トリボリウムカチオン、窒素、ニトリル、イソニトリル、ホスフィン、ホスファイト、スルフィド、スルホキシド、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、カルボキシレート基、チオカルボキシレート基、ジチオカルボキシレート基、β-ジケトナート基、β-ケトエステル基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、硝酸基、硫酸基、過塩素酸基及び酸素からなる群より選ばれ

た1種以上を表す)で示される化合物が好適なものと用いられる。

【0023】上記一般式(3)において、アレーンとしては、特に限定するものではないが、例えば、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、n-ブチルベンゼン、キシレン、ジイソプロピルベンゼン、ジブチルベンゼン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、トリフェニルベンゼン、安息香酸、安息香酸メチル、安息香酸エチル、テラフルアルコール、ベンズアルデヒド、アニスアルデヒド、クロロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、フルオロベンゼン、フェノール、アニソール、ベンジルアルコール、フェニル酢酸、フェニル酢酸エチル、メトキシフェニルアルコール、スチレン、フェニルアセチレン、トリメチルシリルベンゼン、トリエトキシシリルベンゼン、トリメチルゲルマニウムベンゼン、トリメチルスタニルベンゼン、トリフェニルボラン、トリフェニルホスフィン、フェニルメチルスルフィド、アセトフェン、テトラフェニルシクロペンテノン、ビフェニル、ジフェニルエタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルブタン、ジフェニルエチレン、ジフェニルプロパジエン、ベンゾフェノン、ナフタレン、テトラヒドロナフタレン、ジヒドロナフタレン、アセナフチレン、アントラセン、ジヒドロアントラセン、フェナンスレン、ジヒドロフェナンスレン、インデン、インデン、フルオレン、ピレン、テトラロン、ベンゾフェノン、ベンゾチオフェン、フラン又はチオフェン等が挙げられる。また、アレーンとして芳香族化合物を含むポリマーも含まれる。

【0024】アルケンとしては、特に限定するものではないが、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、ブタジエン、イソプレン、オクタジエン、シクロオクタジエン、オクタトリエン、シクロオクタトリエン、シクロヘプタトリエン、マレイン酸又は無水マレイン酸等が挙げられる。アルキンとしては、特に限定するものではないが、例えば、アセチレン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン又はアセチレンカルボン酸ジエチルエステル等が挙げられる。カルベンとしては、特に限定するものではないが、例えば、メチルメトキシカルベン、フェニルメトキシカルベン又はジフェニルカルベン等が挙げられる。トロピリウムカチオンとしては、特に限定するものではないが、例えば、トロピリウム、イソプロピルトロピリウム又はメトキシトロピリウム等が挙げられる。ニトリルとしては、特に限定するものではないが、例えば、アセトニトリル又はベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリルとしては、特に限定するものではないが、例えば、シクロヘキシルイソニトリル又はn-ブチルイソニトリル等が挙

げられる。ホスフィンとしては、特に限定するものではないが、例えば、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフルオロホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィン又はジメチルホスフィノエタン等が挙げられる。ホスファイトとしては、特に限定するものではないが、例えば、トリメチルホスファイト、トリブチルホスファイト又はトリフェニルホスファイト等が挙げられる。スルフィドとしては、特に限定するものではないが、例えば、テトラメチレンスルフィド等が挙げられる。スルホキシドとしては、特に限定するものではないが、例えば、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホキシド又はジフェニルスルホキシド等が挙げられる。

【0025】またアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、アリル基、ネオペンチル基、シクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基又はトリメチルシリルメチル基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基又はトルイル基等が挙げられる。アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基又はフェニルオキシ基等が挙げられる。チオアルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、チオメトキシ基、チオエトキシ基、チオブトキシ基又はチオフェノキシ基等が挙げられる。カルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセテート基、プロピオネート基、ブチレート基、ネオペンタノエート基、2-エチルヘキサノエート基、オキシ-2-エチルヘキサノエート基、イソオクタネート基、ジクロロエチルヘキサノエート基、ラウレート基、ステアレート基、オレエート基、ペンエート基、又はナフテネート基等が挙げられる。チオカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、チオアセテート基又はチオペンゾエート基等が挙げられる。ジチオカルボキシレート基としては、特に限定するものではないが、例えば、ジチオアセテート基又はジチオペンゾエート基等が挙げられる。β-ジケトナート基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセトナート基、トリフルオロアセチルアセトナート基、ヘキサフルオロアセチルアセトナート基、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオナート基、1, 3-ブタンジオナート基、2-メチル-1, 3-ブタンジオナート基、ベンゾイルアセトナート基等が挙げられる。β-ケトエステル基としては、特に限定するものではないが、例えば、アセチルアセテート基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、

臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0026】上記一般式(3)で示されるクロム化合物としては、特に限定するものではないが、例えば、ヘキサカルボニルクロム(0)、ペンタカルボニル(メチルメトキシカルベン)クロム(0)、ペンタカルボニル(フェニルメトキシカルベン)クロム(0)、ペンタカルボニル(ジフェニルカルボニル)クロム(0)、ペンタカルボニル(トリフェニルホスフィン)クロム(0)、テトラカルボニル(メチルメトキシカルベン)クロム(0)、テトラカルボニルビス(エチレン)クロム(0)、トリカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トルエン)クロム(0)、トリカルボニル(エチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(イソプロピルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(tert-ブチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(キシレン)クロム(0)、トリカルボニル(ジイソプロピルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフルオロベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(テトラメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリフェニルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(フェノール)クロム(0)、トリカルボニル(安息香酸)クロム(0)、トリカルボニル(安息香酸メチル)クロム(0)、トリカルボニル(安息香酸エチル)クロム(0)、トリカルボニル(テレフタル酸ジメチル)クロム(0)、トリカルボニル(ペンタフルオロベンジド)クロム(0)、トリカルボニル(アニスアルデヒド)クロム(0)、トリカルボニル(クロロベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ブロモベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(ヨードベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(フルオロベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(アニソール)クロム(0)、トリカルボニル(ベンジルアルコール)クロム(0)、トリカルボニル(フェニル酢酸)クロム(0)、トリカルボニル(フェニル酢酸エチル)クロム(0)、トリカルボニル(メトキシフェニルアルコール)クロム(0)、トリカルボニル(スチレン)クロム(0)、トリカルボニル(フェニルアセチレン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルシリルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリエトキシシリルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルゲルマニウムベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(トリメチルスタニルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル[1,4-ビス(トリブチルスタニル)ベンゼン]クロム(0)、トリカルボニル(トリフェニルボラン)クロム(0)、トリカルボニル(トリフェニルホスフィン)クロム(0)、トリカルボニル(フェニルメチルスルフィド)クロム(0)、トリカルボニル(テトラフェニルシリルペンテン)クロム(0)、トリカル

ボニル(ビフェニル)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルエタン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルプロパン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルブタン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルエチレン)クロム(0)、トリカルボニル(ジフェニルブタジエン)クロム(0)、トリカルボニル(ペンゾフェノン)クロム(0)、トリカルボニル(ナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(テトラヒドロナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(ジヒドロナフタレン)クロム(0)、トリカルボニル(アセナフチレン)クロム(0)、トリカルボニル(アントラセン)クロム(0)、トリカルボニル(ジヒドロアントラセン)クロム(0)、トリカルボニル(フェナンスレン)クロム(0)、トリカルボニル(ジヒドロフェナンスレン)クロム(0)、トリカルボニル(インデン)クロム(0)、トリカルボニル(インデン)クロム(0)、トリカルボニル(フルオレン)クロム(0)、トリカルボニル(ビレン)クロム(0)、トリカルボニル(テトラリン)クロム(0)、トリカルボニル(ペンゾフェノン)クロム(0)、トリカルボニル(ベンゾチオフェン)クロム(0)、トリカルボニル(チオフェン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロヘキサトリエン)クロム(0)、トリカルボニル(トロピリウム)クロム(0)、トリカルボニル(トロピリウム)クロム(0)、トリカルボニル(イソプロピルトロピリウム)クロム(0)、トリカルボニル(メトキシトロピリウム)クロム(0)、トリカルボニル(メトキシトロピリウム)クロム(0)、トリカルボニル(アセトニトリル)クロム(0)、トリカルボニル(トリブチルイソニトリル)クロム(0)、トリカルボニル(トリフェニルホスファイト)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、(エチレン)ジカルボニル(ナフタレン)クロム(0)、(プロピレン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(ブタン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(ペンテン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(ヘキセン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(ヘプテン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(オクテン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(ノネン)ジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、(デセン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロペンテン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロヘキセン)ジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、(シクロヘプテン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロオクテン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(ブタジエン)ジカルボニル(ヘキサメチルベ

ンゼン)クロム(0)、(イソブレン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(オクタジエン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロオクタジエン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(オクタトリエン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(シクロオクタトリエン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(マレイン酸)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(無水マレイン酸)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(アセチレン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(フェニルアセチレン)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(ジフェニルアセチレン)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、(アセチレンジカルボン酸ジエチルエステル)ジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、(アセチレンジカルボン酸ジエチルエステル)ジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、ベンゾニトリルジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、シクロヘキシルイソニトリルジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリフェニルホスフィンジカルボニル(オ-メトキシアセトフェノン)クロム(0)、トリフェニルホスフィンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリメチルホスフィンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリエチルホスフィンジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、トリブチルホスフィンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリシクロヘキシルホスフィンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリフルオロホスフィンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、ジフェニルメチルホスフィンジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、メチルジフェニルホスフィンジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、ジメチルホスフィンエタンジカルボニル(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリメチルホスファイトジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、トリフェニルホスファイトジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、テトラメチレンスルフィドジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、ジフェニルスルホキシドジカルボニル(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、テトラメチレンスルホキシドジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、ジフェニルスルホキシドジカルボニル(ベンゼン)クロム(0)、[トリフェニルホスフィンジカルボニルクロム(0)]ダイマー、ビス(ベンゼン)クロム(0)、ビス(エチルベンゼン)クロム(0)、ビス(ヘキサメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボニル(シクロペンタジエン)クロム(1)ダイマー、ジカルボニル(ペンタメチルシクロペンタジエン)クロム(1)ダイマー、ヒドリドトリカルボニル(シクロペンタジエン

ル)クロム(11)等が挙げられる。

【0027】さらにジメチルクロム(11)、トリメチルクロム(111)、テトラメチルクロム(1V)、トリリス(カーアリル)クロム(111)、テトラキス(カーアリル)ニクロム(11)、テトラキス(ネオペンチル)クロム(1V)、テトラキス(トリメチルシリルメチル)クロム(1V)、ビス(シクロペンタジエン)クロム(11)、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエン)クロム(11)、トリリス(カーアリル)クロム(111)、テトラキス(カーアリル)クロム(1V)、シクロペンタジエン(ベンゼン)クロム(1)、ジフェニル(ベンゼン)クロム(11)、ジフェニルクロム(11)、テトラメトキシクロム(1V)、テトラエトキシクロム(1V)、テトラプロポキシクロム(1V)、テトラブトキシクロム(1V)、テトラフェノキシクロム(1V)、クロム(11)ビス(アセテート)、クロム(111)トリリス(アセテート)、クロム(111)ビス(プロピオネート)、クロム(111)トリリス(プロピオネート)、クロム(111)トリリス(ブチレート)、クロム(111)ビス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(111)トリリス(2-エチルヘキサノエート)、クロム(111)ビス(イソオクタネート)、クロム(111)トリリス(イソオクタネート)、クロム(111)トリリス(オキシ-2-エチルヘキサノエート)、クロム(111)トリリス(ジクロロエチルヘキサノエート)、クロム(111)トリリス(ネオペンタノエート)、クロム(111)ビス(ネオペンタノエート)、クロム(111)トリリス(ラウレート)、クロム(111)ビス(ラウレート)、クロム(111)トリリス(ステアレート)、クロム(111)ビス(ステアレート)、クロム(111)トリリス(オレエート)、クロム(111)ビス(オレエート)、クロム(111)トリリス(ベンゾエート)、クロム(111)ビス(ナフテネート)、クロム(111)トリリス(ナフテネート)、クロム(111)オキザレート、クロム(111)トリリス(チオアセテート)、クロム(111)トリリス(ジチオアセテート)、クロム(111)トリリス(ジチオベンゾエート)、クロム(111)ビス(アセチルアセトナート)、クロム(111)トリリス(アセチルアセトナート)、クロム(111)トリリス(アセチルアセトナート)、クロム(111)トリリス(2-メチル-1,3-ブタンジジオナート)、クロム(111)トリリス(ベンゾイルアセトナート)、クロム(111)トリリス(アセチルアセテート)、フッ化クロム(11)、フッ化クロム(111)、塩化クロム(11)、塩化クロム



(I I I)、臭化クロム(I I)、臭化クロム(I I I)、ヨウ化クロム(I I)、ヨウ化クロム(I I I)、塩化クロミル、二塩化ヒドロキシクロム(I I I)、硝酸クロム(I I I)、硫酸クロム(I I I)、過塩素酸クロム(I I I)、鹵化クロム(I I I)、鹵化クロム(V I)等が挙げられる。

【0028】また、クロム塩と上記一般式(2)で示されるイオウ化合物との反応生成物も好適に使用できる。クロム塩としては、フッ化クロム(I I)、フッ化クロム(I I I)、塩化クロム(I I)、塩化クロム(I I I)、臭化クロム(I I)、臭化クロム(I I I)、ヨウ化クロム(I I)、ヨウ化クロム(I I I)が挙げられ、なかでも塩化クロム(I I)、塩化クロム(I I I)が好ましい。クロム塩と上記一般式(2)で示されるイオウ化合物との反応は、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタン等のようなエーテル系溶媒中で行われる。反応温度は-78℃～60℃、好ましくは-20℃～40℃で、また反応時間は10分～48時、好ましくは30分～10時間で反応が行われ、クロム塩に対するイオウ化合物の比は1, 5～3, 5の範囲で行うことが好ましい。この反応により、金属塩が副生して反応系に析出するが、淨別によりこの金属塩を除去する。その後、エーテル系溶媒を減圧下で除去して、得られた固体をベンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素に溶解して反応生成物とする。

【0029】さらに、上記のクロム化合物と電子供与体からなる錯体も好適に使用することができる。電子供与体としては、ホスフィン、ホスファイト、ホスフィンオキシド、水、無水カルボン酸、エステル、エーテル、アルコール、ケトン、二硫化炭素、スルホン、チオフェン又はスルフィド等が挙げられる。従って、クロム化合物と電子供与体からなる錯体としては、例えば、トリクロロトリス(トリフェニルホスフィン)クロム(I I I)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-エチルホスフィン]クロム(I I I)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-n-プロピルホスフィン]クロム(I I I)、トリクロロ[ビス(2-ジエチルホスフィノエチル)-シクロヘキシルホスフィン]クロム(I I I)、トリクロロ[1, 1, 1-トリス(ジメチルホスフィノメチル)エタン]クロム(I I I)、トリクロロ[トリス(2-ジエチルホスフィノエチル)ホスフィン]クロム(I I I)、トリクロロ[ビス(トリプチルホスフィン)クロム(I I I)]ダイマー、ジクロロジニトロシルビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(I I)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィンオキシド)クロム(I I)、トリクロロトリス(ブチルアセテート)クロム(I I I)、トリ

クロロトリス(エチルアセテート)クロム(I I I)、トリクロロトリス(テトラヒドロフラン)クロム(I I I)、トリクロロトリス(ジオキサン)クロム(I I I)、トリクロロトリス(i so-o-プロピル)クロム(I I I)、トリクロロトリス(2-エチルヘキサノール)クロム(I I I)、トリフェニルトリス(テトラヒドロフラン)クロム(I I I)、クロム(I I I)トリス(アセテート)無水酢酸付加物等が挙げられる。

【0030】また上記のクロム化合物と電子受容体からなる錯体も好適に使用することができる。電子受容体としては、特に限定するものではないが、例えば、トリニトロベンゼン又はテトラシアノエチレン等が挙げられる。従って、クロム化合物と電子受容体からなる錯体としては、例えば、トリカルボン(ベンゼン)クロム(0)、トリニトロベンゼン、トリカルボン(トルエン)クロム(0)、トリニトロベンゼン、トリカルボン(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリニトロベンゼン、トリカルボン(ベンゼン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボン(トルエン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボン(キシレン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボン(トリメチルベンゼン)クロム(0)、テトラシアノエチレン、トリカルボン(アニソール)クロム(0)、テトラシアノエチレン等が挙げられる。

【0031】これらのうち触媒活性の面から、一般化炭素を含有するクロム化合物が好ましく用いられる。より好ましくは、ヘキサカルボン(トルエン)クロム(0)、トリカルボン(ベンゼン)クロム(0)、トリカルボン(トリメチルベンゼン)クロム(0)、トリカルボン(ナフタレン)クロム(0)、トリカルボン(テトラリ)クロム(0)、トリカルボン(シクロヘプタリ)クロム(0)が用いられる。また、上記クロム化合物はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0032】本発明において使用されるアルキル金属化合物は、特に限定するものではないが、例えば、下記一般式(4)



(式中、 $p$ は $0 < p \leq 3$ である、 $q$ は $0 \leq q < 3$ であって、しかも $p+q$ は1～3である。 $M$ はリチウム、マグネシウム、亜鉛、ボロン又はアルミニウムを表し、 $R$ は炭素数1～10のアルキル基からなる群より選ばれた1種以上を表し、 $X$ は水素原子、アルコキシ基、アリール基及びハロゲン原子からなる群より選ばれた1種以上を表す)で示される化合物及び/又はアルミノキサンが好適なものとして挙げられる。

【0033】上記一般式(4)において、炭素数1～10のアルキル基としては、特に限定するものではないが、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基又はオクチル基等が挙げられる。

アルコキシ基としては、特に限定するものではないが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロキシ基、又はフェノキシ基等が挙げられる。アリール基としては、特に限定するものではないが、例えば、フェニル基等が挙げられる。ハロゲン原子としては、特に限定するものではないが、例えば、フッ素、塩素、臭素又はヨウ素が挙げられる。

【0034】なお、上記一般式(4)において、MがAlで、pとqがそれぞれ1、5のとき、 $AlR_{1.5}X_{1.5}$ となる。このような化合物は、理論的には存在しないが、通常、慣例的に $Al_1R_3X_3$ のセスキ体として表現されており、これらの化合物も本発明に含まれる。

【0035】上記一般式(4)で示されるアルキル金属化合物としては、例えば、メチルリチウム、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、s-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ジエチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルクロマグネシウム、エチルプロマグネシウム、ジメチル亜鉛、ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛、トリメチルボラン、トリエチルボラン、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、ジメチルエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムヒドライド、ジイソブチルアルミニウムヒドライド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシド、ジシクロヘキシルフェニルアルミニウム、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジシクロヘキシルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソブチルアルミニウムジクロリド等が挙げられる。

【0036】本発明において使用されるアルミノキサンとは、前記のアルキルアルミニウム化合物と水とを一定範囲内の量比で反応させて得られる加水分解生成物である。アルキルアルミニウム化合物を加水分解する方法については、特に限定するものではなく、公知の方法で合成できる。例えば、(1)アルキルアルミニウム化合物そのまま、又は有機溶媒への希釈溶液に水を接触させる方法、(2)アルキルアルミニウム化合物と塩化マグネシウム・6水塩、硫酸鉄・7水塩、硫酸銅・5水塩等の金属塩の結晶水と反応させる方法、等が採られる。具体的には、前記特開昭62-265237号公報や特開昭62-148491号公報に開示されている。加水分解を行う際のアルキルアルミニウム化合物と水とのモル比は、特に制限されないが、1:0.001~1:1、2、好ましくは1:0.01~1:1、1である。

【0037】これらのうち入手の容易さ及び活性の面か

らアルキルアルミニウム化合物やアルミノキサンが好ましく用いられ、さらに好ましくはトリエチルアルミニウム、トイソブチルアルミニウム又はイソブチルアルミノキサンが用いられる。これらのアルキル金属化合物は単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。

【0038】アルキル金属化合物の使用量は、クロム化合物1モルに対して0.1~10.000当量であり、好ましくは3~3.000当量、より好ましくは5~2.000当量である。

【0039】本発明のエチレンの三量化触媒は、前記のクロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物を原料に、溶媒中で接触させることにより調製できる。接触方法は特に制限されないが、例えば、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物を前もって接触させて触媒を調製した後、エチレンと接触させて三量化反応を行う方法、三量化反応原料であるエチレンの存在下にクロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物を接触させて触媒を調製し、接触と同時に三量化反応を開始する方法が採られる。具体的には、前者の場合は、(1)クロム化合物およびイオウ化合物を含む溶液にアルキル金属化合物を導入する、(2)アルキル金属化合物及びイオウ化合物を含む溶液にクロム化合物を導入する、(3)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物及びイオウ化合物を導入する、(4)クロム化合物を含む溶液にイオウ化合物とアルキル金属化合物を導入する、といった方法により触媒を調製することができる。又、後者の場合は、(1)クロム化合物、アルキル金属化合物、イオウ化合物及びエチレンをそれぞれ同時に独立に反応系を導入する、(2)アルキル金属化合物を含む溶液にクロム化合物、イオウ化合物及びエチレンを導入する、(3)クロム化合物、イオウ化合物を含む溶液にアルキル金属化合物及びエチレンを導入する、(4)アルキル金属化合物及びイオウ化合物を含む溶液にクロム化合物及びエチレンを導入する、(5)クロム化合物を含む溶液にアルキル金属化合物、イオウ化合物及びエチレンを導入する、という方法により触媒を調製することができる。なお、これらの原料の混合順序は特に制限されない。

【0040】この触媒を調製する際の、クロム化合物の濃度は特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり、0.001マイクромоль~100ミリのモル、好ましくは0.01マイクромоль~10ミリのモルの濃度で使用される。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。またここで用いられる溶媒としては、例えば、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン、デカリン等の脂肪族炭化水素類、ベンゼン、

トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素類及び塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロエタン等の塩素化炭化水素類が挙げられる。また反応生成物、例えば、1-ヘキセンを溶媒として用いることもできる。これらの溶媒はそれぞれ単独で使用し得るのみならず、二種以上を混合して用いることも可能である。ここで、触媒調製時のクロム化合物濃度をコントロールする目的で、必要に応じて濃縮や希釈しても差し支えない。

【0041】また、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物を接触させる際の温度は-100～250℃、好ましくは0～200℃である。接触時間は特に制限されず、0分～24時間、好ましくは0分～2時間である。なお、接触時のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、原料及び溶媒は十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0042】このようにして調製された触媒を用いてエチレンの三量化反応を行う。本発明においてクロム触媒の使用量は特に制限されないが、通常、前記溶媒で希釈し、三量化反応液1リットルあたり、クロム化合物が0.001マイクログラム～100ミリモル、好ましくは0.01マイクログラム～10ミリモルの濃度で用いられる。これより小さい触媒濃度では十分な活性が得られず、逆にこれより大きい触媒濃度では、触媒活性が増加せず経済的でない。

【0043】本発明におけるエチレンの三量化反応の温度は、-100～250℃であるが、好ましくは0～200℃である。反応圧力は、三量化反応系がエチレン雰囲気であれば、特に制限されないが、通常、絶対圧で0～3、000kg/cm<sup>2</sup>であり、好ましくは0～300kg/cm<sup>2</sup>である。また、反応時間は温度や圧力に左右され、一概に決めることはできないが、通常、5秒～6時間である。また、エチレンは、前記の圧力を保つように連続的に供給してもよいし、反応開始時に前記圧力で封入して反応させてもよい。原料ガスであるエチレンには、反応に不活性なガス、例えば窒素、アルゴン、ヘリウム等が含まれても何ら差し支えない。なお、三量化反応のすべての操作は、空気と水分を避けて行うことが望ましい。また、エチレンは十分に乾燥しておくことが好ましい。

【0044】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物からなる触媒に、更に光を照射し、エチレンの三量化反応を行うことが好ましい。光の照射により触媒活性が大幅に向上する等の効果が認められる。

【0045】本発明において使用される光は、特に限定するものではないが、例えば、紫外光、可視光、赤外光が挙げられ、発光波長としては、0.2～2000nmの光が好ましく、より好ましくは200～700nmの

光が用いられる。また、光の照射は特に制限されないが、光源から光を直射することが好ましい。

【0046】光の光源としては太陽光又は人工光源のいずれを用いても良いが、太陽光は照度が小さく、天候に影響され、夜間の使用ができないことから、人工光源が望ましい。人工光源としては、特に限定するものではないが、例えば、重水素ランプ、キセノンランプ、タンガスランプ、白熱電球、ハロゲンランプ、低圧水銀ランプ、ホローカソードランプ、金属蒸気放電管、メタルハイドランプ、高圧ナトリウムランプ、タリウムランプ、水銀-タリウムランプ、水銀-鉛ランプ、H型放電管、キセノン-水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、フラッシュランプ等が挙げられる。

【0047】光の照射時期は、特に制限するものではないが、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物からなる触媒系に照射してもよいし、またエチレン三量化反応系に直接照射してもよい。具体的には、前者の場合は、(1)クロム化合物を含む溶液に光を照射して、その後アルキル金属化合物及びイオウ化合物を導入してさらにエチレンと接触させてエチレン三量化反応を行う、(2)クロム化合物とアルキル金属化合物を含む溶液に光を照射して、その後イオウ化合物を導入してさらにエチレンと接触させてエチレン三量化反応を行う、

(3)クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物を含む溶液に光を照射して、その後エチレンと接触させてエチレン三量化反応を行う、といった方法により光を照射することができる。又、後者の場合は、(1)クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物の存在下で光を照射しながらエチレン三量化反応を行う、(2)光照射を行なったクロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物からなる触媒の存在下でさらに光を照射しながらエチレンの三量化反応を行う、という方法により光を照射することができる。なお、光の照射時間は特に制限はされない。

【0048】本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施できる。三量化反応終了後、反応液に例えば、水、アルコール、水酸化ナトリウム水溶液等の重合失活剤を添加して反応を停止させる。失活した触媒触媒は公知の脱炭処理方法、例えば、水またはアルカリ水溶液による抽出等で除去した後、生成した1-ヘキセンは、公知の抽出法や蒸留法により反応液より分離される。また、副生するポリエチレンは、反応液出口で公知の遠心分離法や1-ヘキセンの蒸留分離の際の残渣として分離除去される。

【0049】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1

内容積200mlのシュレンク管にトリカルボニル(1,3,5-トリメチルベンゼン)クロム(0)を5.1mg、0.125mol/リットルのトリイソブチルアルミニウム/シクロヘキサン溶液3.2ml、0.145mol/リットルのジ(n-ブチル)スルフィド/シクロヘキサン溶液2.0mlと乾燥したシクロヘキサン100mlを入れ、混合撹拌した。エチレン雰囲気下で、ウシオ電気製超高压水銀ランプ(500W)を用い、外部から光を10分間照射した。温度計、触媒フィード管及び撹拌装置を備えた内容積300mlのステンレス製耐圧反応容器に前記反応溶液を仕込んだ。

【0050】反応容器を80℃に加熱し、撹拌速度を1,000rpmに調整後、反応容器にエチレンを導入して、エチレンの三量化反応を開始した。反応容器内の絶対圧力を40kg/cm<sup>2</sup>となるようにエチレンガスを吹き込み、以後、前記圧力を維持するように導入し続

け、これらの反応条件を保った状態で5分反応を行った。5分後、反応容器中に水を窒素で圧入することによって触媒を失活させて反応を停止した。

【0051】反応容器を室温まで冷却し、次いで脱圧した。反応液及び回収した気体中に含まれる生成物をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分をろ紙を用いて別し、これを風乾後、減圧下で乾燥(1mmHg、100℃)してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0052】比較例1

ジ(n-ブチル)スルフィドを用いなかったこと以外、実施例1と同様にして反応を行った。結果を表1に示す。

【0053】

【表1】

触媒系		実施例1	比較例1
Cr化合物		(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>	(C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> Cr(CO) <sub>2</sub>
μmol		20.0	20.0
アルキル金属化合物		i-Bu <sub>3</sub> Al	i-Bu <sub>3</sub> Al
μmol		400	400
イオウ化合物		n-Bu <sub>2</sub> S	—
μmol		200	—
反応条件			
反応温度	℃	80	80
エチレン圧	kg・cm <sup>2</sup>	40	40
反応時間	分	5	5
結果			
触媒活性	kg-1- $\eta$ tt7/g-Cr・h	70.9	31.5
液体	wt%	92.8	52.1
固体(PE)	wt%	7.2	47.9
液体中の			
生成物分布			
C4		0.4	0.8
C6		93.2	92.1
C8		3.9	4.3
C10		1.1	1.3
C12+		1.4	1.5
C6程度	wt%	99.4	90.3

(注) (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>Cr(CO)<sub>2</sub>: 触媒系(1,3,5-トリメチルベンゼン)クロム(0)  
C4: i-Bu, C8: n-Bu, C10: i-Bu, C12+: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34,35,36,37,38,39,40,41,42,43,44,45,46,47,48,49,50  
液体中の: PE: 4-メチルペン、C6: (1-ヘキセン/エチレン)×100

【0054】

【発明の効果】本発明によれば、クロム化合物、アルキル金属化合物及びイオウ化合物からなる触媒は、触媒調製操作や取扱いが容易である。この触媒の存在下にエチ

レンの三量化反応を行なうと、LLDPEの原料コモノマーとして有用な1-ヘキセンを高い触媒活性でしかも高選択的に製造することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

C07C 2/26

識別記号

F I

C07C 2/26